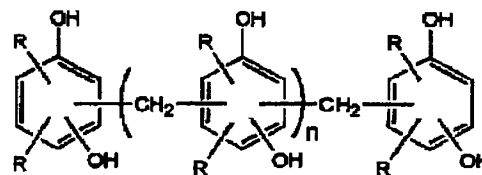


## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001055425  
 PUBLICATION DATE : 27-02-01  
 APPLICATION DATE : 25-05-00  
 APPLICATION NUMBER : 2000154446



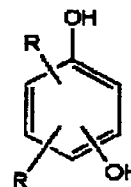
I

APPLICANT : NIPPON KAYAKU CO LTD;

INVENTOR : NAKAYAMA KOJI;

INT.CL. : C08G 8/22 C08G 59/62

TITLE : RESORCINOL NOVOLAK RESIN,  
 EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS  
 CURED MATERIAL



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject resin providing a cured material excellent in heat resistance, having a low viscosity and useful as a curing agent for an epoxy resin in electrical insulating materials or the like by providing a specific structure and specifying the softening point.

SOLUTION: This resin is represented by formula I ( $n$  is a mean value and a positive number of 0.01-20;  $R$  is H or a 1-4C alkyl) and has 50-100°C softening point. Besides, an epoxy resin having two or more epoxy groups in one molecule and the above objective resin as a curing agent are preferably employed when used as an epoxy resin composition. For example, a dehydration condensing reaction of a compound represented by formula II (especially hydroquinone or the like) with formalin is preferably carried out in the presence of an acidic catalyst such as p-toluenesulfonic acid in a solvent such as methyl isobutyl ketone at a reactional temperature within the range of 50-150°C for about 0.5-15 h to obtain the compound represented by formula I.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-55425

(P2001-55425A)

(43) 公開日 平成13年2月27日 (2001.2.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C O 8 G 8/22

C O 8 G 8/22

4 J 0 3 3

59/62

59/62

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-154446 (P2000-154446)

(71) 出願人 000004086

(22) 出願日 平成12年5月25日 (2000.5.25)

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(31) 優先権主張番号 特願平11-164107

(72) 発明者 赤塚 泰昌

埼玉県大宮市北袋町2-336

(32) 優先日 平成11年6月10日 (1999.6.10)

(72) 発明者 押見 克彦

埼玉県与野市上落合6-8-22

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 中山 幸治

埼玉県浦和市西堀8-17-8-205

Fターム (参考) 4J033 CA02 CA03 CA13 CA14 CB03

CC03 CC08 CC09 CC11 CD03

HA03 HA04 HA12

4J036 AA02 AC03 DA01 DB06 FB08

(54) 【発明の名称】 レゾルシンノボラック樹脂、エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

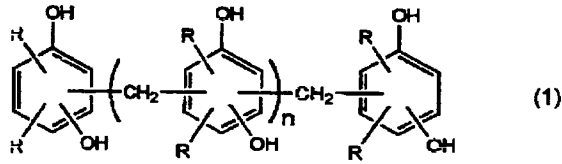
【課題】 溶融粘度が低く高フィラー充填が可能でありながら、その硬化物は極めて高いガラス転移点を示すエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決の手段】 レゾルシンとホルマリンを酸触媒の存在下で縮合することにより得られるノボラック型樹脂及びこれをエポキシ樹脂の硬化剤として使用することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】下記式(1)

## 【化1】

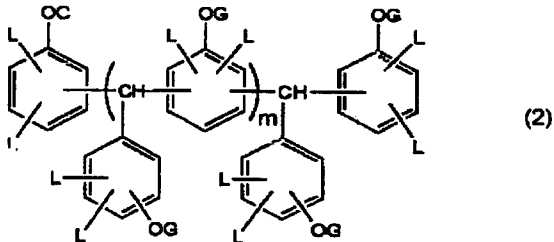


(式中、nは平均値であり0.01～20の正数を表し、Rは独立して水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表され、軟化点が50～100℃であるレゾルシンノボラック樹脂。

【請求項2】(a)1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂(b)エポキシ樹脂の硬化剤として請求項1記載のレゾルシンノボラック樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】(a)成分が下記式(2)

## 【化2】



(式中、mは平均値であり正数を、Lは独立して水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基を、Gはグリシジル基をそれぞれ表す。)で表される化合物である請求項2記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項4】硬化促進剤を含有する請求項2または3記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】請求項2、3または4のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエポキシ樹脂用硬化剤として好適に使用できるレゾルシンノボラック樹脂及び、該レゾルシンノボラック樹脂を含有し、耐熱性に優れた硬化物を与え、しかも粘度の低いエポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は種々の硬化剤で硬化させることにより、一般的に機械的性質、耐水性、耐薬品性、耐熱性、電気的性質などに優れた硬化物となり、接着剤、塗料、積層板、成形材料、注型材料などの幅広い分野に利用されている。従来、特に半導体封止材等の用途においてはオルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂とその硬化剤としてフェノールノボラック樹脂との組合せが一般的に使用されている。更に高耐熱性が要求され

る場合においては、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂とトリフェニルメタン型硬化剤との組合せが知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記したようなトリフェニルメタン型エポキシ樹脂とトリフェニルメタン型硬化剤との組合せにおいて得られる硬化物は耐熱性は非常に高くなるものの、吸水率が上昇するという欠点がある。また近年半導体封止材などの用途においては、半導体装置が従来のピン挿入の方法から、いわゆる表面実装法に実装方法が変わりつつある。この表面実装方法では実装時に半導体装置そのものが半田浴の高温に晒されることによりパッケージにクラックが生じるなどの問題が指摘されている。このような問題を解決するためにはフィラーなどの無機充填材の充填量を増加させることにより硬化物全体の吸水率を低下させることが有効な手段として提案されているが、高フィラー充填を実現させるためには樹脂の粘度は十分低くなければならない。しかしながら前記した様なトリフェニルメタン型硬化剤は150℃における熔融粘度が通常6ポイズ以上と非常に高く高フィラー充填には適していない。最近の半導体産業などの目ざましい発達にともない、これらに使用される電気絶縁材料などに要求される耐熱性、耐水性即ち低粘性は益々厳しくなっており、これらの特性に優れたエポキシ樹脂用硬化剤の出現が待ち望まれている。

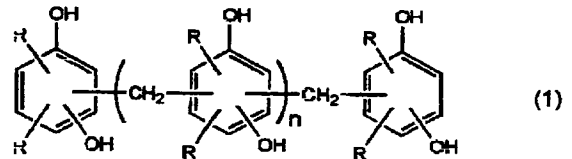
## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこうした実状に鑑み、耐熱性に優れた硬化物を与え粘度の低いエポキシ樹脂組成物を求めて鋭意研究した結果、本発明を完成させるに至った。

【0005】すなわち本発明は(1)下記式(1)

## 【0006】

## 【化3】



【0007】(式中、nは平均値であり0.01～20の正数を表し、Rは独立して水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基を表す。)で表され、軟化点が50～100℃であるレゾルシンノボラック樹脂、(2)

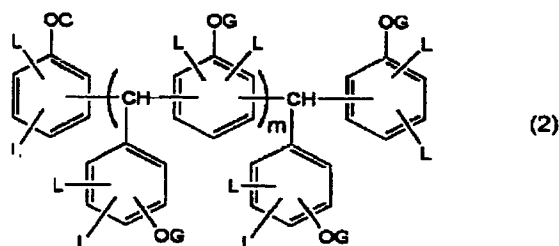
(a)1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂

(b)エポキシ樹脂の硬化剤として請求項1記載のレゾルシンノボラック樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物、

(3)(a)成分が下記式(2)

## 【0008】

【化4】



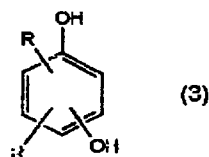
【0009】(式中、mは平均値であり正数を、Lは独立して水素原子あるいは炭素数1～4のアルキル基を、Gはグリシジル基をそれぞれ表す。)で表される化合物である上記(2)記載のエポキシ樹脂組成物、(4)硬化促進剤を含有する上記(2)または(3)記載のエポキシ樹脂組成物、(5)上記(2)、(3)及び(4)のいずれか1項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】式(1)で表される化合物は例えば、式(3)

【0011】

【化5】



【0012】(式中、Rは式(1)におけるのと同じ意味を表す。)で表される化合物とホルマリンとの脱水縮合反応を酸性触媒の存在下で行うことにより得ることができる。

【0013】式(3)におけるRがアルキル基である場合、Rとしてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。式(3)で表される化合物の具体例としては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、メチルハイドロキノノンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0014】ホルマリンの形状としてはその水溶液を用いてもよく、固形のパラホルムアルデヒドでもよい。ホルマリンの使用量としては、式(3)で表される化合物1モルに対して通常0.01～0.95モル、好ましくは0.05～0.9モル、より好ましくは0.1～0.85モルである。

【0015】酸触媒としては、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸、酢酸等が挙げられるが、特にパラトルエンスルホン酸又はシュウ酸が好ましい。酸触媒の使用量は、通常、式(3)で表される化合物の使用量の0.01～10重量%、好ましくは、0.02～5重量%である。

【0016】上記縮合反応は無溶剤下で、あるいは有機溶剤の存在下で行うことができる。有機溶剤を使用する

場合の具体例としてはメチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。有機溶剤を使用する場合の使用量は仕込んだ原料の総重量に対して通常30～50重量%、好ましくは50～300重量%、特に好ましくは100～250重量%である。反応を円滑に進行させる上で、生成した水分を分留管などを用いて反応系外へ留去することは好ましい。反応温度は通常50～150℃、好ましくは60～140℃である。反応時間は通常0.5～15時間、好ましくは1～10時間である。

【0017】反応終了後、水洗処理を行って未反応の式(3)で表される化合物を除去する。水洗処理を行う場合は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、リン酸二水素ナトリウム、さらにはジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、アニリン、フェニレンジアミンなどの有機アミンなど様々な塩基性物質などを用いて水層のpHを中性にする。

【0018】中和処理を行った後、加熱減圧下で未反応の式(3)で表される化合物及び溶剤を留去し、生成物の濃縮を行い、式(1)で表される本発明のレゾルシンノボラック樹脂を得ることができる。こうして得られる本発明のレゾルシンノボラック樹脂は、未反応の式

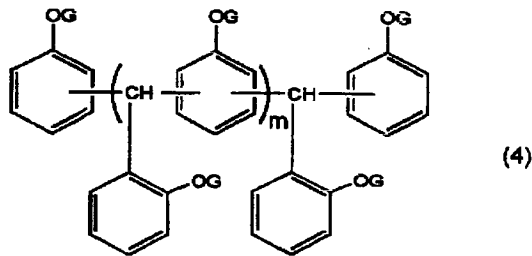
(3)の含有量が通常10～30重量%、好ましい条件下で得られたものは12～28重量%である。尚、式(1)においてnは平均値であり、正数を表すが通常0.01～20、好ましくは0.1～15であり、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等で測定することができる。また得られた化合物の好ましい軟化点は通常50～100℃であり、好ましくは60～95℃である。更に150℃における溶解粘度は通常0.1～10ポイズであり、好ましくは0.2～8ポイズである。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記のようにして得られた本発明のレゾルシンノボラック樹脂及びエポキシ樹脂を含有する。本発明のエポキシ樹脂組成物に使用し得るエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基を2個以上有するものであれば特に制限はない。具体的にはノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール縮合型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂などが挙げられるがこれらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物において好ましいエポキシ樹脂としては、前記式(2)で表されるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が挙げられる。具体的には下記式(4)

【0021】

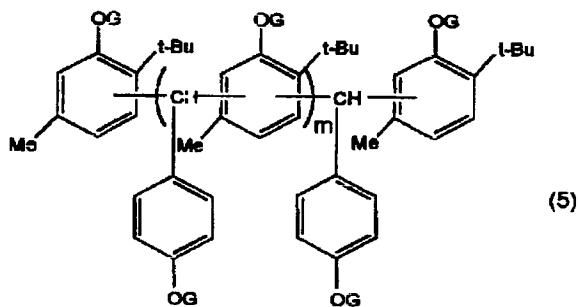
【化6】



【0022】(式中、m及びGは式(2)におけるのと同じ意味を表す。)で表されるEPPN-500シリーズ(日本化薬(株)製)や下記式(5)

【0023】

【化7】



【0024】(式中、m及びGは式(2)におけるのと同じ意味を、t-Buはターシャリーブチル基を、又、Meはメチル基をそれぞれ表す。)で表されるFAE-2500(日本化薬(株)製)などが使用できる。

【0025】尚、式(2)で表されるトリフェニルメタン型エポキシ樹脂は、これら市販のもの他、ホルミル基を有する置換又は非置換のフェノール類とそれら以外の置換又は非置換のフェノール類とを酸触媒の存在下に反応させ得られる化合物とエピクロロヒドリンとをアルカリ金属水酸化物の存在下に反応させ得ることができる。式(2)におけるLはこれら置換フェノールの置換基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。尚、式(2)においてmは平均値であり、正数を表すが通常0.01~10、好ましくは0.1~5であり、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー等で測定することができる。

【0026】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤としては、式(1)で表される化合物の他に他の硬化剤を併用して用いても良い。硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物などが使用できる。併用し得る硬化剤の具体例としては、ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンとより合成されるポリアミド樹脂、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラ

ヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、フェノールノボラック、トリフェニルメタン及びこれらの変性物、イミダゾール、BF<sub>3</sub>・アミン錯体、グアニジン誘導体などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらを併用する場合、式(1)で表される化合物が全硬化剤中に占める割合としては通常20重量%以上、好ましくは30重量%以上である。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物において硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7~1.2当量が好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

【0028】また上記硬化剤を用いる際に硬化促進剤を併用しても差し支えない。用いる硬化促進剤の具体例としては例えば2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類、オクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられる。硬化促進剤はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~5.0重量部が必要に応じ用いられる。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物は必要により無機充填材を含有する。用いる無機充填材の具体例としてはシリカ、アルミナ、タルク等が挙げられる。無機充填材は本発明のエポキシ樹脂組成物中において0~90重量%を占める量が用いられる。更に本発明のエポキシ樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤を添加することができる。

【0030】本発明のエポキシ樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易に硬化物とすることができる。例えば本発明のエポキシ樹脂と硬化剤並びに必要により硬化促進剤、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで充分に混合してエポキシ樹脂組成物を得、そのエポキシ樹脂組成物を溶融後注型あるいはトランスファー成形機などを用いて成形し、さらに80~200℃で2~10時間加熱することにより硬化物を得ることができる。

【0031】また本発明のエポキシ樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤に溶解させ、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させ加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形して硬化物を得ることもできる。この際の溶剤は、本発明のエポキシ樹脂組成物と該

溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。

#### 【0032】

【実施例】次に本発明を更に実施例、比較例により具体的に説明するが、以下において部は特に断わりのない限り重量部である。

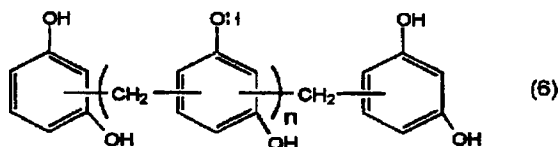
#### 【0033】実施例1

温度計、滴下ロート、冷却管、分留管、攪拌器を取り付けたフラスコに窒素ガスパージを施しながらレゾルシン220部及びパラトルエンスルホン酸1.1部をメチルイソブチルケトン440部に溶解させた。更に還流温度まで加熱し攪拌しながら35%のホルマリン水溶液51.4部を1時間かけて滴下し、生成した水分を分留管を用いて系外に除去した。3時間反応を行い、反応終了後、70℃に冷却し20%リン酸二水素ナトリウム水溶液40部を加え攪拌し、水200部で3回水洗を繰り返した。

【0034】次いで、ロータリエバポレーターを使用して油層から加熱減圧下メチルイソブチルケトン及び未反応のレゾルシンを留去し、下記式(6)

#### 【0035】

#### 【化8】



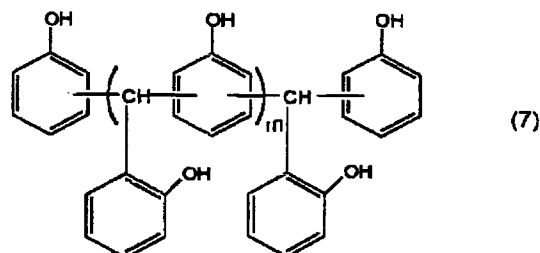
【0036】で表される化合物(A) (本発明のレゾルシンノボラック樹脂; 式(6)中、 $n=1.3$  (平均値)) 132部を得た。得られた化合物(A)は150℃での熔融粘度が1.6ポイズ、軟化点67.4℃、水酸基当量は58g/eqであった。また化合物(A)中の未反応のレゾルシンの含有量は21.5重量%であった。

#### 【0037】実施例2～3

エポキシ樹脂に前記式(4)で表されるEPPN-502H (日本化薬(株)製、エポキシ当量170g/eq、150℃での熔融粘度1.8ポイズ、軟化点65℃)を用い、実施例2として硬化剤に化合物(A)のみを、実施例3として硬化剤に化合物(A)と下記式(7)

#### 【0038】

#### 【化9】



【0039】で表されるトリフェニルメタン型樹脂(150℃での熔融粘度9.0ポイズ、水酸基当量97g/eq、軟化点115℃)の混合物を、比較例1として前記式(7)で表される化合物のみを用い、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(TPP)、充填剤として球状シリカ(平均粒径30ミクロン)及び破碎シリカ(平均粒径5ミクロン)を用いて表1に示す組成及び重量比で配合し、70℃で15分ロールで混練し、175℃、成形圧力70kg/cm<sup>2</sup>でスパイラルフローの測定、及び180秒間トランスファー成形してその後160℃で2時間、更に180℃で8時間硬化せしめて試験片を作製し、ガラス転移点(下記条件)を測定した。

#### 【0040】ガラス転移点

熱機械測定装置(TMA): 真空理工(株)製 TM-7000

昇温速度: 2℃/min.

#### 【0041】

表1

	実施例 2	実施例 3	比較例 1
配合物の組成			
EPPN-502H	22.2	20.8	19.0
化合物(A)	7.6	4.5	
トリフェニルメタン型樹脂		4.5	10.8
TPP	0.2	0.2	0.2
球状シリカ	49	49	49
破碎シリカ	21	21	21
硬化物の物性			
ガラス転移点(℃)	215	214	212
スパイラルフロー(cm)	85	78	62

【0042】このように本発明のエポキシ樹脂組成物は熔融粘度が低く(スパイラルフローが大きいことから判断される)高フィラー充填が可能であり、しかも表1に

示されるようにその硬化物は、極めて高いガラス転移点を示した。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明のレゾルシンノボラック樹脂は、エポキシ樹脂の硬化剤として使用した場合、従来一般的に使用されてきたエポキシ樹脂組成物と比較して、低粘度で高フィラー充填が可能でありありしかも耐熱性に優

れた硬化物を与えることができ、本発明のエポキシ樹脂組成物は、成形材料、注型材料、積層材料、塗料、接着剤、レジストなどの広範囲の用途にきわめて有用である。